WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Būro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

H01B 3/42, C08L 67/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/01300

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

23. Januar 1992 (23.01.92)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP91/01303

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Juli 1991 (12.07.91)

(30) Prioritätsdaten:

P 40 22 234.9

12. Juli 1990 (12.07.90)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HER-BERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASTIAN, Udo [DE/DE]; Backhausfeld 25, D-4030 Ratingen I (DE). KRAU-SE, Rainer [DE/DE]; In der Beck 67, D-5600 Wuppertal (DE). KIESSLING, Gerhard [DE/DE]; Sprockhöveler Str. 95, D-4320 Hattingen (DE).

(74) Anwalt: HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal, Brucknerstr. 20, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), päisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

. Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLEXIBLE, FIBRE-BASED, PROTECTIVE, AUXILIARY AND INSULATING MATERIALS FOR ELECTRICAL PURPOSES USING IMPREGNATING MATERIALS CURABLE BY HIGH-**ENERGY RADIATION**

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXIBLEN SCHUTZ-, HILFS- UND ISOLIERMATERIA-LIEN AUF FASERBASIS, FÜR ELEKTRISCHE ZWECKE UNTER VERWENDUNG VON DURCH ENERGIEREICHE STRAHLUNG HÄRTBAREN IMPRÄGNIERMASSEN

(57) Abstract

Process for producing flexible, fibre-based, impregnated, protective, auxiliary and insulating materials for electrical purposes, by applying impregnating agent to the material to be impregnated, followed by curing, characterized in that a solvent-free impregnating material containing one or more olefinically unsaturated, radically polymerizable polyesters, one or more radically polymerizable monomers as reactive thinners, one or more plasticizers and possibly one or more peroxide-free radical initiators is applied and then cured by high-energy radiation and, if necessary, further cured by heating.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Er-

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien		
ΑU	Australien	FI		ML	Mali
BB	Barbados		Finnland	MN	Mongolei
BE	Belgien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BF		GA	Gabon	MW	Malawi
		CB ·	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	· GN	Guinea		
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	n		RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik		Italien	SD	Sudan
CG	Kongo	JP	Japan	SE	Schweden
CH		KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Scnegal
	Schweiz	KR .	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka		
CS	Tschechoslowakci	LÜ	Luxemburg	TG	Togo
DB	Deutschland	MC	Monaco	us	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark				• •
		· MG	Madagaskar	•	

1

5

Verfahren zur Herstellung von flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke unter Verwendung von durch energiereiche Strahlung härtbaren Imprägniermassen

10

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Herstellung von imprägnierten flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, insbesondere der Herstellung von

Gewebeschläuchen und von mit Gewebe umgebenen elektrischen Leitern.

20

25

In der Elektrotechnik werden verschiedene Fasermaterialien, wie Umwicklungen, Gespinste, Geflechte und Gewebe, beispielsweise aus Glasseide, Baumwolle oder Kunststoffen, wie Polyester, zu Isolierzwecken eingesetzt. Hierzu werden beispielsweise Gewebeschläuche unterschiedlicher Durchmesser erstellt, durch die anschließend elektrische oder optische Leiter geführt werden können, oder werden Litzen direkt mit Geweben umhüllt unter Bildung sogenannter Gewebelitzen. Zu Isolierzwecken und zur Abschirmung gegen Einflüsse durch Feuchtigkeit und Chemikalien, werden derartige Gewebe an der Außenseite mit Überzugsmitteln überzogen und anschließend gehärtet. Beispielsweise erfolgt in der Praxis eine Imprägnierung mit lösemittelhaltigen Lacken auf Polyurethanbasis. Bei der thermischen Aushärtung derartiger Imprägnierungsmassen treten Emissionen

30

auf, die einerseits zu Umwelt-Problemen, zu Geruchsbelästigung und Toxizitätsproblemen führen, andererseits aber auch Materialverluste bedingen.

20

25

30

35

Gemäß der DE-A-27 06 639 werden Prepregs aus faserförmigen Materialien und flüssigen Epoxidharzen hergestellt, die den Einsatz niedermolekularer toxischer Epoxide erfordern und starr und thermisch wenig stabil sind.

In der EP-A-0 023 634 werden starre Formkörper beschrieben, die durch thermische Vorhärtung und Aushärtung mit UV-Strahlung von Polyesterharzen zwischen zwei Folien hergestellt werden. Bei der thermischen Vorhärtung treten unerwünschte Emissionen auf. In der AT-PS 309 087 werden Prepregs aus mit lösemittelhaltigen Systemen vor imprägnierten Glasfasererzeugnissen hergestellt, die nach der Formgebung zu starren Materialien gehärtet werden. Hier besteht die Gefahr von Lösemittelemissionen.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung flexibler imprägnierter Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis für elektrische Zwecke, wie Leiter durch Auftrag eines Überzugs und anschließende Härtung, unter Vermeidung von Emissionen.

Diese Aufgabe kann gelöst werden durch ein

Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfsund Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch

Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material
und anschließende Härtung, das
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ist, daß man auf das zu
imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen

oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare
Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als
Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls
einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt
und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie
gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmen vornimmt.

Die Imprägniermasse kann einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthalten.

Soll eine Härtung durch energiereiche Strahlung, wie beispielsweise UV
Strahlung, erfolgen, so ist es zweckmäßig der Imprägniermasse einen entsprechenden Photoinitiator zuzusetzen. Derartige Photoinitiatoren erübrigen sich, wenn beispielsweise mit Elektronenstrahlung gehärtet wird, jedoch können auch in diesem Falle Photoinitiatoren angewendet werden.

- Soll eine Nachhärtung durch Erwärmen nach erfolgter Anhärtung mit energiereicher Strahlung erfolgen, so ist es zweckmäßig, Radikalinitiatoren zuzusetzen, die auf Wärme ansprechen.
- Das erfindungsgemäße Verfahren wird lösemittelfrei unter Verwendung von einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Polyestern als Bindemittel durchgeführt. Als derartige Polyester können olefinisch ungesättigte Polyesterharze verwendet werden, die auf dem Gebiet von überzugsmitteln geläufig sind. Sie können auch Imid-Gruppen enthalten.

30

35

Beispielsweise werden solche Polyesterharze in der EP-A-O 134 513 beschrieben. Diese ungesättigten Polyester sind beispielsweise Kondensationsprodukte aus mehrwertigen ungesättigten Carbonsäuren, mehrwertigen Alkoholen und - wenn sie Imid-haltig sind - Aminogruppen 15 enthaltenden Verbindungen, gegebenenfalls mit einem Anteil an monofunktionellen Verbindungen. Beispiele für mehrwertige Carbonsäuren sind Dicarbunsāuren, wie Malein- oder Fumarsäure, Citraconsäure, Itakonsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten oder aromatischen Carbonsäuren, wie Bernstein- oder Adipinsäure, Phthalsäure, 20 Isophthalsäure, Terephthalsäure u.dgl., sowie Tetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, bzw. die entsprechenden Teil- oder vollhalogenierten Verbindungen (mit flammhemmenden Eigenschaften). Die Säuren können in Form ihrer Derivate, wie Estern, Halbestern oder Anhydriden 25 eingesetzt werden.

Beispiele für Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die ebenfalls verwendet werden können, sind Zitronensäure, Monoethanolamin, Aminoethancarbonsäure, sowie die entsprechenden drei oder vier CH₂-Gruppen enthaltenden Aminoalkohole oder Aminocarbonsäuren.

Beispiele für mehrwertige Alkohole zur Herstellung der Polyester sind grundsätzlich die nach dem Stand der Technik zur Herstellung von Polyestern verwendeten Verbindungen. Geeignete Diole sind beispielsweise Glykol, Neopentylglykol, Propylenglykol. Polyole mit 3 oder 4 Hydroxylgruppen sind beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tris-ethylisocyanat.

Es ist besonders günstig, wenn die ungesättigten Polyester sogenannte Imid-haltige ungesättigte Polyester sind, wie sie beispielsweise in DE-A-15 70 273, 17 70 386 und 28 56 050, sowie auch in EP-A-0 134 513 beschrieben werden. Derartige Imid-haltige ungesättigte Polyester können beispielsweise durch Einkondensieren von Polycarbonsäuren, die zur Anhydridbildung und Imidbildung befähigte Aminogruppen aufweisen und mit Aminogruppen einen Imidring bilden, hergestellt werden. Beispielsweise können bei der Herstellung der vorstehenden ungesättigten Polyester Tetrahydrophthalsäure bzw. deren Anhydrid, die mit Aminogruppen einen 5-gliedrigen Amidring bilden, mit einkondensiert werden. Die Imid-haltigen olefinisch ungesättigten Polyester können beispielsweise hergestellt werden nach der DE-A-28 56 050, durch Umsetzung von Imidgruppen enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
C \\
N - R_1 - A \\
C \\
0 \\
0
\end{array}$$

worin R für einen aromatischen, cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Rest, an dem die beiden zur Anhydridbildung befähigten Carboxylreste in 1,2- oder 1,3-Stellung stehen, R₁ eine einfache aliphatische Gruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt und A eine Hydroxy- oder Carboxylgruppe bedeutet, mit ungesättigten und gegebenenfalls zusätzlich gesättigten mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Anhydriden und Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt werden. Als olefinisch ungesättigte und gesättigte mehrwertige Carbonsäuren sowie hydroxylgruppenhaltige Verbindungen können beispielsweise solche verwendet werden, wie sie vorstehend für die Herstellung der ungesättigten Polyester genannt wurden.

20

25

30

35

Allgemein können die ungesättigten Polyester wie die Imid-haltigen ungesättigten Polyester auch gesättigte und ungesättigte Öle, z.B. hydroxyfunktionelle Öle, wie Ricinusöl oder carboxyfunktionelle Öle, wie Maleinatöle, enthalten. Bei den Imid-gruppenhaltigen Verbindungen können z. B. bei deren Herstellung ungesättigte öle in einer Menge von 5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesters, eingesetzt werden.

Die ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Polyester enthalten als
Reaktivverdünner olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare
Monomere.

Als olefinisch ungesättigte Monomere kommen solche infrage, die dem Fachmann als radikalisch photopolymerisierbar geläufig sind; sie können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen sowie weitere funktionelle Gruppen enthalten. Besonders geeignet sind Acrylsäure- und Methacrylsäure- ester sowie Verbindungen mit einer oder mehreren vinylischen oder allylischen Doppelbindung. Beispiele für monofunktionelle Monomere sind Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Butandiolmono(meth)acrylat. Beispiele für difunktionelle Monomere sind Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat und Dipropylenglykoldi(meth)acrylat. Beispiele für tri- und tetrafunktionelle Monomere sind Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythrit-tri-oder -tetra(meth)acrylat. Der hier verwendete Ausdruck (Meth)acrylat bedeutet Acrylate und/oder Methacrylate.

Beispiele für vinylisch ungesättigte Monomere sind Styrol und Styrolderivate, wie Divinylbenzol, p-Methylstyrol und Vinyltoluol. Beispiele für Allylverbindungen sind Diallylphthalat und Pentaerythrittri- oder tetraallylether.

Den erfindungsgemäß verwendeten Imprägniermassen können peroxidfreie Radikalinitiatoren, wie Photoinitiatoren und thermisch ansprechende Initiatoren zugesetzt werden. Photoinitiatoren können bei Verwendung von energiereicher Strahlung zugesetzt werden, insbesondere bei Verwendung von UV-Strahlung.

- Als Photoinitiatoren können solche dienen, wie sie auf dem Gebiet der 1 durch energiereiche Strahlen härtbaren Zusammensetzungen üblich sind. Als Photoinitiatoren können beispielsweise solche übliche Initiatoren eingesetzt werden, die im Wellenlängenbereich von 190 bis 400 nm absorbieren. Beispiele für derartige Photoinitiatoren sind chlorhaltige 5 Initiatoren, wie chlorhaltige aromatische Verbindungen, z.B. beschrieben in US-A-4 089 815; aromatische Ketone, wie in US-A-4 318 791 oder EP-A-O 003 002 und EP-A-O 161 463 beschrieben; Hydroxyalkylphenone, wie in US-A-4 347 111 beschrieben; Phosphinoxide, wie in EP-A-O 007 086, 0 007 508 und 0 304 783 beschrieben; wasserlösliche Initiatoren, 10 beispielsweise auf der Basis von Hydroxyalkylphenonen, wie in US-A-4 602 097 beschrieben, ungesättigte Initiatoren, wie OH-funktionelle aromatische Verbindungen, die beispielsweise mit Acrylsäure verestert wurden, wie in US-A-3 929 490, EP-A-0 143 201 und EP-A-0 341 560 beschrieben; oder Kombinationen von derartigen Initiatoren, wie 15 beispielsweise in US-A-4 017 652 beschrieben. Bevorzugte Beispiele sind 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, Benzophenon, Thioxantonderivate, Acylphosphinoxide und Michlers Keton.
- Die vorstehend genannten Photoinitiatoren können allein oder im Gemisch eingesetzt werden; beispielsweise sind Kombinationen von Phosphinoxiden mit weiteren üblichen Photoinitiatoren bevorzugt.
- Werden die erfindungsgemäß eingesetzten Imprägniermassen einer teilweisen oder vollständigen Härtung durch Erwärmen unterzogen, so ist es günstig, auf Wärme ansprechende Initiatoren zuzusetzen. Diese können gegebenenfalls zusammen mit Photoinitiatoren eingesetzt werden.
- Beispiele für auf Wärme ensprechende Initiatoren sind C-C-labile

 Verbindungen, wie sie etwa in der DE-PS-12 19224 beschrieben werden; es handelt sich um 1,2-substituierte Ethane der allgemeinen Formel

worin $\rm R_1$ und $\rm R_3$ aromatische Reste, $\rm R_2$ ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest, $\rm R_4$ einen aliphatischen oder aromatischen Rest und X und Y eine gegebenenfalls blockierte Hydroxylgruppe und/oder Halogen bedeuten.

5

1

Weitere Beispiele für 1,2-substituierte Ethane, die als Initiatoren für die radikalische Polymerisation unter Wärmezufuhr geeignet sind, sind solche der allgemeinen Formel

10

35

worin $R^5 = OH$, $-OCH_3$, $-OC_6H_5$, $-CH_3$, -CN, $-NH_2$, -Cl, $-OSi(CH_3)_3^-$ bedeuten, wie beispielsweise von A. Bletzki und W. Krolikowski in Kunststoffe 70 (1980) 9, Seiten 558 – 562 beschrieben.

Weitere Beispiele für thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren auf der Basis von 1,2-substituierten Ethanen sind solche der allgemeinen Formel

worin die Reste R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, oder eine oder mehrere Alkyl- oder Alkoxygruppen, wie Methyl- oder Methoxygruppen darstellen können; und worin die Gruppen R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoffatome odr Alkylgruppen, beispielsweise mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylgruppen oder Ethylgruppen, darstellen. Derartige Verbindungen werden beispielsweise von H. Wolfers in Kunststoffe 68 (1978) 9, Seiten 553 - 555 und von D. Braun in Kunststoffe 69 (1979) 2,

Seiten 100 - 104 beschrieben; es handelt sich um handelsübliche Initiatoren. Eine weitere Gruppe von thermisch aktivierbaren Radikalinitiatoren sind bifunktionelle Initiatoren vom Typ der cyclischen Silyl-Pinakol-Ether, wie beispielsweise in Polym. Bull. 16, 95 (1986) beschrieben.

10

Wie schon für die Photoinitiatoren beschrieben, können auch die thermisch aktivierbaren Initiatoren als Gemische eingesetzt werden.

15

20

Die erfindungsgemäß eingesetzten als Bindemittel dienenden ungesättigten Polyester enthalten einen oder mehrere Weichmacher.

Als Weichmacher können z.B. übliche Weichmacher für Kunststoffe verwendet werden, wie sie im Handel erhältlich sind. Geeignet sind jedoch auch elastische Polyester, die radikalisch nichtpolymerisierbar sind. Infrage kommen auch radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Polyester die eine höhere Elastizität aufweisen (die elastifiziert sind), als die als Bindemittel verwendeten ungesättigten Polyester.

25

30

Als übliche Weichmacher für Kunststoffe sind handelsübliche Weichmacher geeignet, z.B. Phthalate, wie Diisodecylphthalat; Phosphate, wie Triphenylphosphat; Fettsäureester, wie Butyloleat oder Butylstearat; und polymere Weichmacher, wie elastische Polyester, zum Beispiel auf der Basis von Adipinsäure oder Debatinsäure mit Polyolen, wie Diolen. Es können auch radikalisch einpolymerisierbare Weichmacher eingesetzt werden, wie Diallylphthalat oder Umesterungsprodukte von Alkylphenoletheralkoholen, wie Nonyllphenol-polyethylenglykol-Derivaten, mit ungesättigten Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder deren Derivaten.

25

30

35

Als Weichmacher auf der Basis von olefinisch ungesättigten radikalisch polymerisierbaren elastifizierten Polyestern kommen zum Beispiel solche infrage, wie sie für die als Bindemittel eingesetzten Polyester definiert wurden. Elastifiziert bedeutet jedoch, daß die Weichmacher höhere

Molekulargewichte aufweisen als die als Bindemittel eingesetzten Polyester.

Das Molekulargewicht der als Bindemittel eingesetzten Polyester liegt bevorzugt bei einem Zahlenmittel (Mn) von 1000 bis 3000, besonders bevorzugt bei 1200 bis 2500.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) der als Weichmacher eingesetzten ungesättigten Polyester liegt um 500 bis 6000, besonders bevorzugt um 1500 bis 6000 höher, als das der als Bindemittel eingesetzten Polyester. Die Zahlenmittel der Molekulargewichte (Mn) der als Weichmacher eingesetzten ungesättigten Polyester liegen bevorzugt bei 1500 bis 10000, besonders bevorzugt bei 3000 bis 60000.

Die unterschiedlichen Molekulargewichte von als Bindemitter dienenden Polyestern und als Weichmacher dienenden Polyestern können durch Wahl der entsprechenden Ausgangsmonomeren mit unterschiedlich hohen Molekulargewichten gesteuert werden, wie zum Beispiel der Polyole und der Polycarbonsäuren.

Bevorzugte Beispiele für die als Weichmacher eingesetzten ungesättigten Polyester sind Imid-haltige, wie sie vorstehend für die als Bindemittel verwendeten Polyester als Beispiele angegeben wurden.

Die als Weichmacher dienenden ungesättigten Polyester können auch in die als Bindemittel dienenden ungesättigten Polyester einkondensiert sein. Hierzu können z.B. die Ausgangsmonomeren beider Polyester miteinander zur Umsetzung gebracht werden. Dies kann z.B. durch Einsatz unterschiedlicher Polyole und/oder Polycarbonsäuren erfolgen.

Die üblichen Weichmacher werden z.B. in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das gesamte Imprägniermittel eingesetzt. Die als Weichmacher dienenden ungesättigten Polyester werden bevorzugt (auch in der einkondensierten Weise) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe von als Bindemittel dienendem Polyester und als Weichmacher dienendem Polyester eingesetzt.

- Die erfindungsgemäßen Imprägniermittel können neben den als Bindemittel 1 dienenden ungesättigten Polyestern auch andere radikalisch polymerisierbare Bindemittet in einer Menge bis zu 50 Gew.-% des als Bindemittel verwendeten Polyesters enthalten. Beispiele für radikalisch polymerisierbare Bindemittel sind Oligomere, Prepolymere oder Polymere mit ungesättigten 5 Doppelbindungen, wie (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymere, Epoxidharz-(meth)acrylate, z.B. Umsetzungsprodukte aus 2 Mol (Meth)acrylsäure und handelsüblichen Epoxidharzen, wie z.B. Epicote H! 828, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane, 10 Amin(meth)acrylate. Silicon(meth)acrylate und Kombinationen davon. Beispiele für derartige härtbare Produkte sind in den folgenden Literaturstellen beschrieben: Epoxy(meth)acrylate in EP-A-0 033 896, EP-A-0 049 922 und US-A-4 485 123;
- Urethan(meth)acrylate in EP-A-0 053 749, EP-A-0 209 684 und

 US-A-4 162 274; Polyester(meth)acrylate in EP-A-0 083 666, DE-A-38 10 140,

 DE-A-38 20 294.
- Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten radikalisch polymerisierbaren Massen werden die vorstehend genannten Bestandteile mit den Radikalinitiatoren vermischt. Zusätzlich können den radikalisch polymerisierbaren Massen übliche Zusatzstoffe zugefügt werden, wie Pigmente, Streckmittel, Beschleuniger (z. B.
- Metallsalze), Stabilisatoren (z.B. Hydrochinon, Benzochinon), wie sie dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufig sind.
 - Die erfindungsgemäß zu imprägnierenden Materialien werden mit der einzusetzenden Imprägniermasse imprägniert. Dies kann durch Aufstreichen von außen, durch Aufsprühen oder Tränken geschehen. Werden beispielsweise schlauchartige Materialien oder litzenartige Materialien imprägniert, so können diese etwa durch ein Imprägnierbad geführt werden, so daß sie von ihrer Außenseite her imprägniert werden.

30

35

- Anschließend an den Imprägniervorgang erfolgt eine Härtung der radikalisch polymerisierbaren Masse zumindest an der Oberfläche des imprägnierten Substrats beispielsweise mittels einer Strahlenquelle, die energiereiche Strahlung emittiert, z.B. einer Strahlenquelle für UV-Licht oder einer Strahlenquelle für 5 Elektronenstrahlung. Als Strahlungsquellen können übliche für die UV- bzw.
 - Elektronenstrahlung geeignete Quellen eingesetzt werden. Als Strahlenquelle für UV-Strahlung sind beispielsweise Quecksilber-Hochdruckstrahler und Quecksilber-Mitteldruckstrahler geeignet.
- Das imprägnierte Gewebe wird zur Strahlungshärtung an der Oberfläche der Strahlungsquelle vorbeigeführt. Das Verfahren kann auf diese Weise kontinuierlich durchgeführt werden.
- Anschließend kann noch durch Wärmeenergie ausgehärtet werden.

 Die Härtung durch Wärmeenergie kann mittels üblicher Härtungseinrichtungen durchgeführt werden, beispielsweise einem beheizten Ofen oder durch IR-Strahlung. Die verwendbaren Temperaturen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 80 bis 180°C bei Reaktionszeiten, die je nach dem zu härtenden System variieren, beispielsweise von 1 Minute bis zu 180 Minuten.

Im allgemeinen wird so gearbeitet, daß Imprägniermassen, die in der Wärme flüchtige Materialien enthalten, möglichst vollständig einer Härtung durch energiereiche Strahlung unterworfen werden. Dies gilt insbesondere für Materialien, die niedermolekulare flüchtige Monomere enthalten, wie beispielsweise Styrol, Divinylstyrol oder Vinyltoluol.

Die Substrate, die erfindungsgemäß imprägniert werden können, sind solche auf Faserbasis; die für elektrische Zwecke oder optische Leiter eingesetzt werden, beispielsweise auf der Basis von Glasfasern, Baumwollfasern und Kunststoffasern, wie Polyesterfasern. Diese Fasermaterialien können in verschiedenen Formen vorliegen, beispielsweise als Gewebe, Geflechte, geklöppelte Materialien, Gespinste oder Wickelungen. Ein Beispiel für ein Gewebe ist beispielsweise die sogenannte E-Glasseide. Derartige Gewebe

5

10

werden häufig als Gewebeschläuche eingesetzt, in die ein elektrisch leitendes Material oder optisch leitendes Material, wie Glasfasern, eingezogen werden. Es sind jedoch auch Litzen möglich, die bereits einen elektrischen oder optischen Leiter enthalten, der mit dem Fasermaterial überzogen ist; dieses Fasermaterial kann ein Gewebe sein oder in Form eines Geflechts oder einer oder mehreren Wickelungen vorliegen. Der elektrische Leiter oder optische Leiter kann auch eine Zwischen-Schutzschicht aus beispielsweise Silikonkautschuk enthalten. Die Fasermaterialien können somit zum Schutz oder zur Isolierung von beispielsweise elektrischen oder optischen Leitern verwendet werden; sie können jedoch auch in Form von Seilen und Kordeln vorliegen, die beispielsweise die Zugfestigkeit in gebündelten Kabeln verbessern.

Die erfindungsgemäß erzielten Massen sind flexibel. Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise werden einwandfreie Imprägnierungen erzielt. Emissionen werden weitgehend vermieden. Hierdurch wird der Materialverbrauch bei gleicher Imprägnierqualität stark verringert, bzw. es ergibt sich eine verbesserte Imprägnierqualität bei gleichem Materialverbrauch. Das Verfahren läßt sich somit in wirtschaftlicher Weise durchführen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Lösemittelemissionen vermieden, die bei bekannten Verfahren bis zu 80 Gew.-% der Imprägniermasse betragen. Die Emission von Monomeren, die bei bekannten Verfahren bis zu 20 Gew.-% der Imprägniermittel betragen, sind bis auf maximal etwa 5 Gew.-% herabgesetzt.

25

30

1 Beispiel 1:

Herstellung eines als Weichmacher einsetzbaren elastischen ungesättigten Polyester:

5

Rezeptur:

30 Gew.-Teile (T) Triethylenglykol

35 T

Tetrahydrophthalsäureanhydrid

10 22 T

Trimellithsäureanhydrid

21 T

Ethanolamin

Die vorstehenden Bestandteile werden in einem Reaktionsgefäß unter Rühren und unter einem Inertgas 3 Stünden bei 126 bis 160° C zur Reaktion gebracht.

Dann werden 11 T Maleinsäureanhydrid und 25 T Adipinsäure zugesetzt, worauf 4 Stunden bei 160 bis 210°C zur Reaktion gebracht wird und das erhaltene Reaktionswasser kontinuierlich abgezogen wird.

20

15

Unter Zuhilfenahme von 6 T Xylol wird das restliche Wasser ausgekreist (ca. 7 Stunden bei 190 bis 200° C).

Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum bei 160°C werden 0,5 T

Toluhydrochinon (Stablisator) und nach Abkühlen auf etwa 100°C 60 T Styrol
(als Reaktivverdünner) zugesetzt. Man erhält eine klare Lösung mit einer
Viskosität von 290 mPa.s (25°C).

Beispiel 2:

30

Herstellung eines ungesättigten Polyesters, der als Bindemittel dient und den ungesättigten Polyester-Weichmacher einkondensiert enthält:

Es wird in gleicher Weise gearbeitet wie im vorstehenden Beispiel 1, wobei 35 jedoch folgende Materialien eingesetzt werden:

- 1 17 Tetrahydrophthalsäureanhydrid
 - 5 T Trimellithsäureanhydrid
 - 12 T Triethylenglykol
 - 8 T Monoethanolamin
- 5 14 T Maleinsäureanhydrid
 - 6 T Adipinsaure
 - 3 T Trimethylolpropan
 - 6 T Neopentylglykol
 - 0,2 T Toluhydrochinon (Stabilisator)
- 10 60 T Styrol (Reaktivverdünner)

Man erhält wie im Beispiel 1 eine klare Lösung.

Beispiel 3:

15

20

Herstellung eines Imprägniermasse:

Die styrolische Lösung eines Gemisches aus einem Isophthalsäurepolyester mit einem Imidpolyester (Herstellung gemäß EP-A-O 134 513) wird gemäß folgender Rezeptur mit einem ungesättigten Polyester als Weichmacher (gemäß Beispiel 1) und einem Photoinitiator gemäß folgender Rezeptur versetzt:

- 50 T Imidpolyester
- 25 50 T Isophthalsäurepolyester
 - 100 T des ungesättigten Polyesters nach Beispiel 1
 - 80 T Styrol
 - 0,05 T Hydrochinon (Stabilisator)
 - 8 T Photoinitiator: 1-Phenyl-1-hydroxypropiophenon.

30

35

Ein Glasgewebeschlauch mit einem Innendurchmesser von 8 mm wird mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min. durch die vorstehende Imprägniermasse so geführt, daß er nur von außen benetzt wird. Zur Erzielung einer einheitlichen Schichtstärke wird die überschüssige Imprägniermasse mit einer entsprechend geformten Düse abgestreift. Der so beschichtete Gewebeschlauch wird mit der gleichen Geschwindigkeit an einer UV-Quelle vorbeigeführt (3 Quecksilbermitteldruckstrahler, Leistung 100 W/cm). Man

erhält einen gleichmäßig beschichteten flexiblen imprägnierten Glasseidenschlauch.

Beispiel 4:

5

10

Es wurde die gleiche Rezeptur und die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 3 durchgeführt. Jedoch wurde die Rezeptur durch 7 T eines wärmeaktivierbaren Initiators, Phenylethanderivat nach DE-A-12 19 224, versetzt. Hierdurch konnte die Durchlaufgeschwindigkeit auf das Dreifache erhöht werden, wobei anschließend an die Strahlungshärtung in einem Härtungsofen bei einer Temperatur von 200°C nachgehärtet wurde.

Beispiel 5:

Es wurde in gleicher Weise gearbeitet wie im Beispiel 4, wobei jedoch kein ungesättigter Polyester als Weichmacher verwendet wurde. Als Weichmacher wurden vielmehr 20 T eines handelsüblichen Weichmachers für Kunststoffe, nämlich Dimethylphthalat, eingesetzt. Man erhielt, wie im Beispiel 4, einen flexiblen gleichmäßig beschichteten Glasfaserschlauch.

20

Beispiel 6:

Rezeptur:

- 25 100 T des ungesättigten Polyesters nach Beispiel 2
 - 20 T Trimethylolpropantriacrylat
 - 0,05 T Hydrochinon (Stabilisator)
 - 2 T Photoinitiator, wie im Beispiel 3,
 - 2 T wärmelabiler Initiator gemäß Beispiel 4.

30

Die aus der vorstehenden Rezeptur hergestellte Imprägniermasse wurde als Basis zur Imprägnierung eines Gewebeschlauchs, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, verwendet. Auch hier erhielt man einen einwandfrei beschichteten flexiblen Gewebeschlauch.

5

10

15

35

PATENTANSPRÜCHE:

- 1. Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfsund Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch
 Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material
 und anschließende Härtung,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man auf das zu
 imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen
 oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare
 Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als
 Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls
 einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt
 und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie
 gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmen vornimmt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinisch ungesättigten Polyester einen Imid-haltigen olefinisch ungesättigten Polyester verwendet.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 daß man eine Imprägniermasse verwendet, die als radikalisch polymerisierbare Monomere eine oder mehrere Phenylverbindungen und/oder (Meth)acrylverbindungen und/oder Allylverbindungen enthält.
- 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 30 daß man als Radikalinitiatoren peroxidfreie Photoinitiatoren verwendet und mit energiereicher Strahlung härtet.
 - 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Radikalinitiatoren solche verwendet, die thermisch ansprechen und die Härtung durch Erwärmen vornimmt.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Radikalinitiatoren verwendet, die sowohl auf energiereiche Strahlung als auch auf Wärmezufuhr ansprechen, oder die Gemische aus auf energiereiche Strahlung ansprechenden Radikalinitiatoren und auf Wärmezufuhr ansprechenden Radikalinitiatoren sind und daß man die Härtung durch energiereiche Strahlung und anschließendes Erwärmen vornimmt.
- 7. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Schutz- und Isoliermaterialien auf Faserbasis für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester, einen oder mehrere Weichmacher und gegebenenfalls einen oder mehrere thermisch ansprechende, peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit Elektronenstrahlung vornimmt und gegebenenfalls weiter durch Erwärmen aushärtet.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Imprägniermasse arbeitet, die zusätzlich acrylisch und/oder methacrylisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polymere und/oder Oligomere in einer Menge bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf den ungesättigten Polyester, enthält.

30

- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein üblicher Weichmacher-für Kunststoffe, ein elastischer Polyester und/oder ein elastifizierter, olefinisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Polyester verwendet wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als üblicher Weichmacher ein radikalisch polymerisierbarer Weichmacher verwendet wird.

- 1 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester verwendet, in die der als Weichmacher dienende elastifizierte olefinisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Polyester bereits einkondensiert ist.
 - 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als elastifizierten olefinisch ungesättigten Polyester einen Polyester verwendet, dessen Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) um 500 bis 6000, bevorzugt um 1500 bis 6000 höher liegt als das, des als Bindemittel in der Imprägniermasse verwendeten Polyesters.
- 13. Verwendung von lösemittelfreien Massen aus einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Polyestern, die ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthalten, als Imprägniermittel zur Herstellung von flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke.
 - 14. Verwendung nach Anspruch 13, zur Herstellung von mit Geweben umgebenen elektrischen Leitern.

20

10

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01303

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC
Int.Cl.: H 01 B 3/42; C 08 L 67/06
II. FIELDS SEARCHED
Minimum Documentation Searched 7
Classification System Classification Symbols
· ·
Int.C1 ⁵ : H 01 B; C 08 L
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category Citation of Document, 11 with indication, where appropriate, of the relevant passages 12 Relevant to Claim No. 13
A EP, A, 186 165 (KANEGAFUCHI) 2 July 1986
3 (7) 3 2 242 232 (7)
A GB, A, 2 048 910 (SNIA VISCOSA) 17 December 1980
-,-
A US, A, 3 875 094 (S. H. SCHROETER E.A.) 1 April 1975
~,~
A DE, A, 3 146 124 (BROWN BOVERY) 1 June 1983
,
·
* Special categories of cited documents: 19 "T" later document published after the international filling date
"A" document defining the general state of the art which is not of priority date and not in conflict with the application but
"E" earner document but published on or after the international
ting date A Cocument of particular relevance. The Claimed Invention
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "Cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document member of the same patent family
IV. CERTIFICATION
Date of the Actual Completion of the International Search Date of Mailing of this International Search Report
7 October 1991 (07.10.91) 16 October 1991 (16.10.91)
International Searching Authority Signature of Authorized Officer
European Patent Office

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

9101303 EP 49161 SA

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07/10/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
		~~		
EP-A-186165	02-07-86	JP-A- US-A- JP-A-	61148265 4710420 61275347	05-07-86 01-12-87 05-12-86
GB-A-2048910	17-12-80	DE-A- FR-A- US-A-	3016334 2456120 4312978	20-11-80 05-12-80 26-01-82
US-A-3875094	01-04-75	CA-A-	1045266	26-12-78
DE-A-3146124	01-06-83	None	***	
		· ·		
				,

ex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82 Internationales Aktenzeiche

	TEATION DEC AND	TI DUNCSCECENST	ANDS the make	ren Klassifikationssymbolen sind alle sazugeben) ⁶			
I. KLASSIF	TEATION DES ANN	Jacobikation (TPC) oder	nach der nationale	en Klassifikation und der IPC			
	aternationalen Patenti (1. 5	H01B3/42;	C08L67/0	6	· j		
1110.1	XI. 3	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,					
II DECTE	RCHIERTE SACHGE	WIFTE					
II. RECHE	CHIERTE SACIOE	BILLE	Recherchierter	Mindestprüfstoff 7			
Klassifikat	tionization.	1		Klassifikationssymbole			
M44301742							
Int.	K1. 5	H01B ;	C08L				
		Recherchierte nicht zu	n Mindestpriifstoff	gehörende Veröffentlichungen, soweit diese			
			nter die recherchies	rten Sachgebiete fallen ⁸			
					İ		
				- -	1		
			<u></u>				
III. EINSCI	HLAGIGE VEROFFE	NTLICHUNGEN 9			Betr. Anspeuch Nr.13		
Art.	Kennzeichnung der	r Veröffentlichung 11 , s	oweit erforderlich u	inter Angabe der maßgeblichen Telle ¹²	ser. Ampres Nr		
		C 1CT /VINTO	A CIICUT \ 2	.1014 1986			
A	EP,A,18	6 165 (KANEG		0411 1900			
A	GB,A,2	2 048 910 (SNIA VISCOSA) 17. Dezember 1980					
A	US,A,3 1975	375 094 (S. H. SCHROETER E.A.) 1. April					
A	DE,A,3	146 124 (BROWN BOVERY) 1. Juni 1983					
	1			•			
	1						
ł	1			•			
	<u></u>		10 .				
-10 V.	dere Kategorien von 21 militariichens, die der	allegraciaes Stand der	Technik	"T" Spättere Veröffentlichung, die nach dem it	sternationales An-		
] de	finjert, nber bicht nis i	PERCONSELL PROPERTY BY	TONES IN	meldetatum oder eem ritoritatisatum ve let und mit der Anmeldung nicht kolikier	rt. sondern nur sum		
i tic	onalen An weldel ainen	doch erst am oder aach veröffentlicht worden ist		Verständnis der der Erfindung zugrundet oder der ihr zuerundeliegenden Theorie z	ngogoban ist		
	mifalkafi markainsa 71	ignet ist, einen Prioritä lassen, oder durch die	III veu-	"X" Verbifentlichung von besonderer Bedeutz te Erfindung kann nicht als neu oder auf	ne: die begasnrech-		
1 4	adiches and stress distan	anderen im Recherchen g belegt werden soll oder		heit berahend betrachtet werden			
230	deren besonderen GRU	ad angegeben ist (wie zu h auf eine mündliche O	Second ()	"Y" Veröffentlichung von besonderer Beisette te Erfindung kann nicht als auf erfinderis			
, et	ne Benutzung, eine Az	m mer eine manencie O isstellung oder andere M	a Bashmen	rabend betrachtet werden, wenn die Verb einer nier meureren anderen Veröffentlic gorie in Verhindung gebracht wird und di			
70" V.	rzieht eröffentlichens, die vo	r dem internationalen Ar	maidals-	cines Fachmans askellegend itt	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
tu	m, aber mach dem beer cht worden ist	nspruchten Prioritätsdat	am veröffent-	"A" Veröffentlichung, die Mitglied derzeiben	Patentfamilie ist		
	HEINIGUNG			Abcendedatum des internationales Recher	chesherichts		
VILLE 18 ABCEING 44 INCOMPANIES AND							
07.0CTOBER 1991 1 6. 10, 91							
Internation	iale Racherchenbehörd	•	·	Unterschrift des bevollinächtigten Bediene	Rates .		
		AISCHES PATENTA	LMT	STIENON P.M.E.	Brewer		

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

9101303 EP SA 49161

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/10/91 +

Im Recherchenbericht angeführtes Patentilokument	Dutum der Veröffentlichung	Mitgli Pate	ied(er) der etfamilie	Detum der Veröffentlichun
EP-A-186165	02-07-86	JP-A- US-A- JP-A-	61148265 4710420 61275347	05-07-86 01-12-87 05-12-86
GB-A-2048910	17-12-80	DE-A- FR-A- US-A-	3016334 2456120 4312978	20-11-80 05-12-80 26-01-82
US-A-3875094	01-04-75	CA-A-	1045266	26-12-78
DE-A-3146124	01-06-83	Keine		

em Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82 Für nähere Einzelheiten zu die

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.